

**LATEX COLORE PAR DES PIGMENTS  
ET PROCEDE DE TRAITEMENT  
D'UN SUBSTRAT TRANSPARENT A L'AIDE DUDIT LATEX COLORE**

5           La présente invention concerne, de manière générale, un latex coloré, un procédé de fabrication d'un tel latex coloré, un procédé de traitement d'un substrat transparent, en particulier d'un verre organique, à l'aide dudit latex coloré, ainsi qu'une lentille ophtalmique comprenant un substrat recouvert d'une couche dudit latex coloré.

10           La technique de coloration la plus usuelle des verres organiques, dans le domaine ophtalmique, consiste à tremper ces verres organiques dans un bain de coloration aqueux comprenant des pigments solubilisés et/ou dispersés, ce bain étant généralement maintenu proche de l'ébullition (typiquement à une température de l'ordre de 90 à 95°C). Les  
15 pigments diffusent alors sous la surface du substrat et la densité de couleur est obtenue avec une quantité de pigments ayant pénétré superficiellement dans le substrat.

          Ces opérations de coloration sont délicates puisqu'elles dépendent de l'affinité entre le pigment et le matériau constituant le  
20 substrat.

          Les verres ophtalmiques étant constitués de nombreux substrats de natures différentes, il convient d'adapter en permanence le traitement pour chacun de ceux-ci, ce qui est coûteux en temps et en personnel consacré à cette tâche. Celle-ci est encore rendue plus difficile lorsqu'il  
25 s'agit d'obtenir des couleurs nécessitant la pénétration de plusieurs pigments, et de nombreuses retouches, effectuées après appréciation visuelle d'opérateurs, sont alors nécessaires.

          Par ailleurs, certains substrats, comme les polycarbonates (PC), sont très difficilement colorables par cette voie. Il est alors nécessaire  
30 d'ajouter au bain de coloration des solvants, capables de dissoudre partiellement ou de gonfler le polycarbonate en surface, de façon à permettre au pigment de pénétrer sous la surface du substrat.

          Cependant, ces solvants sont souvent agressifs pour la surface des substrats traités. De plus, compte tenu des directives internationales

visant à la réduction des solvants organiques, l'utilisation de tels procédés n'est pas souhaitable.

Il est connu du brevet US 5 977 210 un latex coloré, et en particulier un procédé de préparation d'une encre sous forme d'un latex coloré, comprenant une étape de préparation d'un latex, l'ajout à ce latex d'un pigment sous forme d'une suspension aqueuse, en présence d'un tensioactif cationique, et l'ajout d'un tensioactif anionique pour empêcher la formation d'agrégats.

Mais rien n'est dit sur l'utilisation ophtalmique des latex colorés.

L'invention vise donc à fournir un latex coloré, un procédé de préparation de ce latex coloré, ainsi qu'un procédé de traitement d'un substrat transparent, en particulier un verre organique, à l'aide dudit latex coloré qui remédient aux inconvénients de l'art antérieur.

Dans les substrats transparents, on englobe des substrats photochromiques, colorés en présence de rayonnement UV et non colorés, ou très faiblement en l'absence de rayonnement UV.

Le procédé de traitement d'un substrat transparent doit permettre d'obtenir des verres colorés, réalisables par prescription, à la demande du client, présentant une coloration importante, en particulier pouvant atteindre un facteur relatif de transmission dans le visible ( $T_v$ ) inférieur à 20%, tout en conservant d'excellentes propriétés optiques, notamment une absence de diffusion.

Facteur relatif de transmission dans le visible  $T_v$  :

Comme cela est bien connu de l'homme de l'art, ce facteur est spécifique de l'optique ophtalmique : il résume les propriétés physiologiques du filtre en un nombre unique : le rapport du flux de lumière émergeant du verre et du flux de lumière incident sur le verre tels qu'ils sont perçus par l'œil, c'est-à-dire pondérés pour chaque longueur d'onde, par l'efficacité lumineuse relative spectrale  $V_\lambda$  de l'œil. Ce facteur se calcul selon la formule suivante :

$$T_v = \frac{\int_{380}^{780} \Phi_{\lambda} T_{\lambda} V_{\lambda} d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi_{\lambda} V_{\lambda} d\lambda}$$

avec  $T_{\lambda}$  = facteur spectral de transmission,  $\Phi_{\lambda}$  = flux spectral incident,  $V_{\lambda}$  = efficacité lumineuse relative photopique spectrale de l'œil. C'est ce coefficient  $T_v$  qui est utilisé pour la description et la classification des verres solaires.

La coloration des substrats au moyen du latex coloré doit se faire sans modifier fondamentalement les procédés de dépôts usuels, en particulier les dépôts des couches ultérieures, notamment les revêtements anti-abrasion et anti-reflets, qui doivent conserver une bonne adhésion sur le substrat, sur le latex coloré ou entre eux.

Les verres colorés obtenus doivent présenter une excellente résistance à l'abrasion et une bonne résistance aux chocs.

Ils doivent également présenter une bonne tenue dans le temps. En particulier, les verres colorés ne doivent pas ou peu vieillir à la lumière.

La couche de latex coloré doit pouvoir supporter un trempage dans une solution de soude à 5%, sans se dissoudre, sans relarguer du pigment et sans voir ses propriétés optiques ou physiques altérées.

Enfin, le latex coloré ne doit pas voir ses propriétés affectées par des traitements de dépôt sous vide, en particulier des traitements anti-reflets.

L'invention a donc tout d'abord pour objet un latex coloré comprenant un mélange d'un latex initial non coloré et d'au moins une dispersion aqueuse initiale d'au moins un pigment. Selon l'invention :

- le ou les pigments sont insolubles dans l'eau, et
- une proportion X d'au moins 90% des particules du ou des pigments ont une taille de particule L inférieure ou égale à 370 nm, de préférence inférieure ou égale à 350 nm, mieux inférieure ou égale à 320 nm, encore mieux inférieure ou égale à 280nm.

De préférence, la taille moyenne des particules de pigment dans la dispersion aqueuse initiale est inférieure à 200nm, mieux inférieure à 150nm, mieux encore inférieure à 100nm.

De préférence, la proportion X de particules du ou des pigments de taille L est de 95%, mieux 97%, mieux encore 99% et idéalement 100%.

Classiquement, on entend par taille d'une particule, lorsque la particule est sphérique, le diamètre de cette particule et lorsque la particule n'est pas sphérique, la plus grande longueur de celle-ci.

On peut utiliser comme latex initial non coloré tout type de latex.

Comme cela est bien connu, les latex sont des dispersions de polymères dans une phase aqueuse, par exemple une phase hydroalcoolique.

Le latex initial non coloré peut être un latex à base de polymères (méth)acryliques, de polyuréthanes, de polyesters, de copolymères styrène/(méth)acrylate, ou de copolymères butadiène/(méth)acrylate.

Parmi les latex poly(méth)acryliques, on peut citer les latex à base de (méth)acrylate d'éthyle ou de butyle, ou de (méth)acrylate de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle. On peut également citer les latex coque-noyau (core-shell) tels que décrits, par exemple, dans la demande de brevet français FR 2 790 317.

Parmi les latex à base de copolymères styrène/(méth)acrylate, on peut citer les latex disponibles commercialement auprès de la société ZENECA RESINS sous la dénomination NEOCRYL®.

Parmi les latex à base de copolymères butadiène/(méth)acrylate, on peut citer les latex de poly(méthylméthacrylate-butadiène), de poly(éthylméthacrylate-butadiène), de poly(propylméthacrylate-butadiène), de poly(butylméthacrylate-butadiène), de poly(méthylacrylate-butadiène), de poly(éthylacrylate-butadiène), de poly(propylacrylate-butadiène), et de poly(butylacrylate-butadiène).

Les latex de polyuréthane sont également connus et disponibles dans le commerce.

On peut citer notamment les latex de polyuréthane décrits dans le brevet européen EP 0 680 492.

Des latex de polyuréthane sont commercialisés par exemple par la société BAXENDEN sous les dénominations W-240 et W-234, ou bien par la société ZENECA RESINS sous la dénomination NEOREZ®.

Généralement, le latex initial a un extrait sec compris entre 20 et 50% en poids.

Par extrait sec du latex initial, on entend le pourcentage en poids de matières solides dans le latex initial.

Les particules du latex initial sont avantageusement constituées de particules de taille inférieure à 300 nm, de préférence inférieure ou égale à 250 nm, et mieux encore inférieure à 100 nm.

Selon un premier mode de réalisation, le latex initial est un latex de polyuréthane dont 95% en poids des particules ont une taille inférieure à 30 nm, préférentiellement inférieure à 15 nm et mieux encore inférieure à 10 nm.

Selon un second mode de réalisation, le latex initial est un latex acrylique dont plus de 70% en poids, de préférence plus de 80% en poids, des particules ont une taille inférieure ou égale à 250 nm, et mieux inférieure à 100 nm et mieux encore comprise entre 20 et 40 nm.

Le latex initial a de préférence une température de transition vitreuse  $T_g$  inférieure à 20°C, de préférence inférieure à -20°C, mieux inférieure à -30°C, et mieux encore inférieure à -40°C.

Le latex initial peut également comprendre au moins un agent tensioactif anionique ou non ionique.

Les tensioactifs anioniques utilisables peuvent être choisis parmi le dodécylsulfate de sodium, le dodécylbenzène sulfonate de sodium, le dodécylnaphtalène sulfate de sodium et les polysiloxanes.

Comme expliqué précédemment, le latex coloré selon l'invention comprend, outre un latex initial non coloré, au moins une dispersion aqueuse initiale d'au moins un pigment, le ou les pigments étant insolubles dans l'eau, de taille moyenne de particule inférieure à 200 nm.

De préférence, le ou les pigments ont une taille moyenne de particule inférieure à 150 nm, mieux inférieure à 100 nm.

Le choix de tels pigments, notamment le choix de la taille des particules permet d'obtenir une bonne dispersion des pigments dans le latex initial, ainsi qu'une bonne stabilité (absence de floculation).



De plus, ces pigments ne relarguent pas dans la soude et les alcools.

Ils présentent par ailleurs une bonne tenue au test normalisé de tenue à la lumière (XBO).

5 Ils présentent enfin l'avantage d'être finement dispersés et donc de pouvoir former des revêtement présentant une diffusion réduite.

Par ailleurs, le choix et l'intensité de la couleur du latex coloré peuvent être obtenus par le choix de la ou des dispersion(s) aqueuse(s) initiale(s) de pigment et par le choix de leur teneur dans le latex coloré.

10 Généralement, la (ou les) dispersion(s) aqueuse(s) initiale(s) comprend (ou comprennent) 10 à 50% du (ou des) pigment(s) par rapport au poids total de la dispersion aqueuse initiale (ou de chacune des dispersions aqueuses initiales).

15 La ou les dispersion(s) aqueuse(s) initiale(s) de pigment représentent de préférence au plus 10%, de préférence au plus 5%, en poids du poids du latex coloré.

A titre de dispersions aqueuses initiales de pigment utilisables dans le latex coloré selon l'invention, on peut citer la quinacrydone CI 122 commercialisée par la Société TOYO sous la référence LIOJET  
20 MAGENTA, la phtalocyanine CI 15 commercialisée par la Société TOYO sous la référence LIOJET CYAN, l'isoindolinone CI 110 commercialisée par la société TOYO sous la référence LIOJET YELLOW, la CI 7 inorganique commercialisée par la société TOYO sous la référence LIOJET BLACK, la phtalocyanine commercialisée par la société  
25 CLARIANT sous la référence COLANYLBLUE A2R100, le monoazonaphthol AS commercialisée par la société CLARIANT sous la référence COLANYL REDFGR130, la quinacridone commercialisée par la société CLARIANT sous la référence HOSTAFINE MAGENTA, la dispersion de pigment à base de carbone commercialisée par la société  
30 CLARIANT sous la référence HOSTAFINE BLACK T, la dispersion à base de carbone commercialisée par la société CLARIANT sous la référence HOSTAFINE BLACK TS, la phtalocyanine commercialisé par la société CLARIANT sous la référence HOSTAFINE BLUE B2G, la phtalocyanine commercialisée par la société CLARIANT sous la

référence HOSTAFINE GRENNGN, l'HOSTAFINE YELLOW HR diarylide.

5 L'invention a encore pour objet un procédé de préparation d'un latex coloré tel que défini précédemment, ledit procédé comprenant une étape de mélange du latex initial avec la ou les dispersions aqueuses initiales de pigment.

10 L'invention a encore pour objet un procédé de traitement d'un substrat transparent ayant une face principale avant et une face principale arrière, ledit procédé de traitement comprenant une étape de dépôt sur au moins une face principale d'une couche d'un latex coloré tel que défini précédemment, suivie d'une étape de séchage au moins partiel de ladite couche.

Dans le cadre de la présente invention, le substrat est de préférence un verre minéral ou organique, de préférence organique.

15 Les substrats à base de verre organique peuvent être tout verre organique couramment utilisé pour des applications ophtalmiques, en particulier pour réaliser des lentilles ophtalmiques.

20 Parmi les substrats pouvant être traités par le procédé de traitement selon l'invention, on peut citer les substrats obtenus par polymérisation de (méth)acrylates d'alkyle, en particulier de (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que le méthyl(méth)acrylate ou l'éthyl(méth)acrylate, de dérivés allyliques, de préférence d'allyl carbonates de polyols aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, de thio(méth)acrylates, d'uréthanes, de thiouréthanes, de (méth)acrylates aromatiques polyéthoxylés, de préférence les bisphénolates diméthacrylates polyéthoxylés, d'époxydes, d'épisulfures ou de carbonates ou les substrats en polycarbonate (PC), en particulier le polycarbonate de bisphenol A, les substrats en polyuréthane ou en polythiouréthane.

30 En particulier, les allyl carbonates de polyols peuvent être choisis parmi l'éthylèneglycol bis (allyl carbonate), le diéthylèneglycol bis (2-méthyl carbonate), le diéthylèneglycol bis (allyl carbonate), l'éthylèneglycol bis (2-chloro allyl carbonate), le triéthylèneglycol bis (allyl carbonate), le 1,3-propanediol bis (allyl carbonate), le propylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le 1,3-butadiènediol bis (allyl carbonate), le 1,4-

35

butènediol bis (2-bromo allyl carbonate), le dipropylèneglycol bis (allyl carbonate), le triméthylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le pentaméthylèneglycol bis (allyl carbonate), et l'isopropylène bis phénol-A bis (allyl carbonate).

5 Les substrats particulièrement recommandés sont les substrats obtenus par polymérisation du diéthylèneglycol bis (allyl carbonate), vendu sous la dénomination commerciale CR 39® par la société PPG INDUSTRIE (lentille ORMA® ESSILOR).

10 Bien évidemment, les substrats peuvent être obtenus par polymérisation de mélanges de monomères ci-dessus.

Les substrats peuvent être semi-finis (une seule face est moulée ou surfacée et polie à la géométrie finale) ou finis (les deux faces sont moulées ou surfacées et polies à la géométrie finale).

15 Le séchage de la couche de latex coloré est généralement effectué à une température comprise entre 40 et 110°C, de préférence de l'ordre de 90°C, pendant une durée comprise entre 5 et 15 minutes, de préférence de l'ordre de 10 minutes, dans une étuve ou bien sous une lampe IR (infra rouge).

20 Dans ce cas, la durée de séchage varie généralement entre 20 secondes et une minute.

Généralement, l'épaisseur de la couche de latex coloré, après séchage, est comprise entre 0,5 et 20 µm, de préférence entre 1 et 10 µm, mieux entre 5 et 7 µm.

25 Le procédé de traitement selon l'invention peut comprendre une étape de dépôt d'une couche de latex non coloré sur la couche de latex coloré avant le dépôt de la couche de revêtement.

Dans ce cas, le latex coloré peut être tout latex usuel tels que les latex décrits précédemment à titre de latex initial non coloré.

30 Avantageusement, le procédé de traitement selon l'invention comprend une étape de dépôt sur la couche de latex coloré (ou sur la couche de latex non coloré recouvrant le cas échéant la couche de latex coloré) d'une couche d'une composition de revêtement.

35 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition de revêtement comprend un agent de gonflement du latex coloré.



Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, on peut penser que l'agent de gonflement du latex permet, suivant le cas, selon la nature du latex, une diffusion de la composition de revêtement en profondeur au sein du latex et par voie de conséquence conduit à une excellente  
5 adhésion entre la couche de latex et le revêtement.

Par composition comprenant un agent de gonflement du latex coloré, on entend une composition capable de provoquer un gonflement d'au moins 30%, de préférence d'au moins 40%, mieux d'au moins 50%, et mieux encore de l'ordre de 60%, d'une couche de latex de 1 µm  
10 d'épaisseur, déposée sur un support neutre tel qu'une plaque de verre minéral, après un temps d'immersion de 180 secondes à température ambiante (de l'ordre de 20°C) dans la composition de gonflement.

La couche de latex de 1 µm d'épaisseur a été obtenue par dépôt et séchage 10 minutes à 75°C.

15 Le gonflement ou taux de gonflement est calculé de la façon suivante :

1) On pèse la plaque de verre revêtue du film durci

La masse de l'ensemble  $m_0$  est

$$m_0 = m_{\text{verre}} + m_{\text{insolubles}} + m_{\text{solubles}}$$

20 où

$m_{\text{verre}}$  est la masse de la plaque de verre

$m_{\text{insolubles}}$  représente la masse de matières non solubles dans le solvant de gonflement

25  $m_{\text{solubles}}$  représente la masse de matières du film solubles dans le solvant de gonflement

2) On immerge la plaque de verre revêtue du film durci dans le solvant de gonflement (immersion 180 s à 20°C)

3) Après retrait de la plaque du solvant de gonflement et égouttage, on effectue une pesée de la plaque.

30 La masse  $m_1$  obtenue est :

$$m_1 = m_{\text{verre}} + m_{\text{insolubles}} + m_{\text{solvant}}$$

où  $m_{\text{solvant}}$  est la masse de solvant ayant pénétré dans le film.

4) On procède à un séchage pendant 1 heure à 90°C de la plaque

5) On pèse la plaque séchée et on mesure une masse  $m_2 = m_{\text{verre}} + m_{\text{insolubles}}$

Le taux de gonflement est le rapport poids solvant/poids insolubles, c'est-à-dire :  $m_1 - m_2 / m_2 - m_{\text{verre}}$ .

5 A titre d'exemple, un mélange de solvants constitué de 80% de méthanol, 10% d'éthanol et 10% de méthyléthylcétone entraîne un gonflement, déterminé comme indiqué ci-dessus, d'environ 60%, pour le latex W234.

10 Généralement, l'agent de gonflement est un solvant organique choisi parmi les alcools en  $C_1-C_6$ , les cétones en  $C_1-C_6$  et leurs mélanges.

15 Les inventeurs ont constaté que, malgré le taux important de gonflement du latex et malgré l'absence de liaison chimique entre le(s) pigment(s) et le latex, on n'observe pas de relargage du (des) pigment(s) dans la composition de revêtement, en particulier lorsque celle-ci est appliquée au trempé.

20 Les conséquences sont que la coloration n'est pas affectée par le traitement ultérieur de dépôt de la composition de revêtement et que la durée de vie du bain comprenant la composition de revêtement est prolongée.

La couche de revêtement peut être une couche d'un revêtement anti-abrasion ou d'un revêtement anti-reflet, de préférence d'un revêtement anti-abrasion.

25 Les revêtements anti-abrasion utilisés selon l'invention peuvent être tous revêtements anti-abrasion connus dans le domaine de l'optique ophtalmique.

30 Parmi les revêtements anti-abrasion recommandés dans la présente invention, on peut citer les revêtements obtenus à partir de compositions à base d'hydrolysat de silane, en particulier d'hydrolysat d'époxyasilane, telles que celles décrites dans la demande de brevet français n°93 026 49 et le brevet US 4 211 823. Préférentiellement, les compositions de revêtement anti-abrasion comprennent un hydrolysat d'époxyasilane et un oxyde de silicium colloïdal et/ou un oxyde métallique colloïdal tel que  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ .

Une composition pour revêtement anti-abrasion préférée, comprend un hydrolysate d'époxy silane et de dialkyldialcoxysilane, de la silice colloïdale et une quantité catalytique d'acétylacétonate d'aluminium, le reste étant essentiellement constitué par des solvants classiquement utilisés pour la formulation de telles compositions.

Préférentiellement l'hydrolysate utilisé est un hydrolysate de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) et de diméthyl-diéthoxysilane (DMDES).

Les revêtements anti-abrasion sont généralement déposés par dépôt au trempé ou par centrifugation.

Comme indiqué précédemment, la couche de revêtement peut être également une couche d'un revêtement anti-reflet.

A titre d'exemple, le revêtement anti-reflets peut être constitué d'un film mono- ou multicouche, de matériau diélectrique tel que  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  ou  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , ou leurs mélanges.

Il devient ainsi possible d'empêcher l'apparition d'une réflexion à l'interface lentille-air.

Ce revêtement anti-reflet est appliqué généralement par dépôt sous vide selon l'une des techniques suivantes :

1. par évaporation, éventuellement assistée par faisceau ionique.
2. par pulvérisation par faisceau d'ion.
3. par pulvérisation cathodique.
4. par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma.

Outre le dépôt sous vide, on peut aussi envisager un dépôt d'une couche minérale par voie sol/gel (par exemple à partir d'hydrolysate de tétraéthoxysilane).

Dans le cas où le film comprend une seule couche, son épaisseur optique doit être égale à  $\lambda/4$  ( $\lambda$  est une longueur d'onde comprise entre 450 et 650 nm).

Dans le cas d'un film multicouche comportant trois couches, on peut utiliser une combinaison correspondant à des épaisseurs optiques respectives  $\lambda/4$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/4$  ou  $\lambda/4$ - $\lambda/4$ - $\lambda/4$ .

On peut en outre utiliser un film équivalent formé par plus de couches, à la place d'un nombre quelconque des couches faisant partie des trois couches précitées.

Lorsque la couche de revêtement est une couche d'un revêtement anti-abrasion, une couche d'un revêtement anti-reflet est avantageusement déposée sur la couche de revêtement anti-abrasion.

5 Lorsque la couche de revêtement est une couche d'un revêtement anti-reflet, une couche d'un revêtement anti-abrasion est avantageusement déposée sur le substrat avant le dépôt de la couche de latex coloré.

Comme expliqué précédemment, une couche de latex coloré est déposée sur au moins une face principale du substrat.

10 Selon un premier mode de réalisation de l'invention, une couche de latex coloré est déposée sur la seule face principale arrière du substrat.

Dans ce cas, un revêtement anti-abrasion peut être déposé sur la face principale avant du substrat.

15 Le revêtement anti-abrasion déposé sur la face principale avant du substrat peut lui même être recouvert d'un revêtement anti-reflet.

Ainsi, on peut obtenir un substrat donc la face principale arrière est recouverte d'une couche de latex coloré selon l'invention, ainsi que éventuellement d'une couche de latex non coloré, et/ou d'une couche  
20 anti-abrasion et/ou d'une couche anti-reflet selon des empilements tels que décrits précédemment, et dont la face principale avant est recouverte d'une couche anti-abrasion et d'une couche anti-reflet.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, une couche de latex coloré est déposée sur la face principale avant et/ou sur la face  
25 principale arrière du substrat.

Dans ce cas, chaque couche de latex coloré peut elle-même être entourée, selon des empilements tels que décrits précédemment, d'une couche de latex non coloré, et/ou d'une couche anti-abrasion et/ou d'une couche anti-reflet.

30 L'invention a enfin pour objet une lentille ophtalmique comprenant un substrat transparent ayant une face principale avant et une face principale arrière, une couche d'un latex coloré tel que défini précédemment étant déposée sur la face principale avant et/ou arrière du substrat.

Le substrat formant la base de la lentille ophtalmique peut bien entendu être tout type de substrat couramment utilisé pour des applications ophtalmiques, tels que les substrats définis précédemment.

De même que précédemment, l'épaisseur de la couche de latex coloré est comprise entre 0,5 et 20  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1 à 10  $\mu\text{m}$ , mieux entre 5 et 7  $\mu\text{m}$ .

La lentille ophtalmique selon l'invention peut être recouverte, sur la face principale avant et/ou arrière du substrat, d'une couche de latex non coloré, et/ou d'une couche anti-abrasion et/ou d'une couche anti-reflet, selon des empilements tels que décrits précédemment.

La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent.

**Exemple 1 : Formulation d'un latex de polyuréthane coloré gris**

On prépare un latex coloré selon l'invention par mélange d'un latex initial et de trois dispersions aqueuses initiales de pigments.

Le latex initial est le latex W234 commercialisé par la société BAXENDEN. Il s'agit d'un latex de polyuréthane, dont l'extrait sec est de l'ordre de 30% en poids, stabilisé par voie anionique.

Les dispersions aqueuses initiales de pigments utilisées sont les suivantes :

- MAGENTA E VP : dispersion comprenant 20% en poids de pigments de quinacridone ; la taille moyenne des particules est égale à 125 nm ;
- BLUE B2G : dispersion comprenant 40% en poids de pigments de phtalocyanine; la taille moyenne des particules est égale à 112 nm ;
- BLACK T : dispersion comprenant 30% en poids de pigments de carbone ; la taille moyenne des particules est égale à 81 nm.

Ces dispersions appartiennent à la gamme des HOSTAFINE commercialisée par la société CLARIANT.

On pèse dans un bécher 95,042 g du latex W234.

On ajoute dans le bécher contenant le latex W234 (par pesée directe dans le bécher) :

- 2,015 g de la dispersion MAGENTA E VP,
- 1,157 g de dispersion BLUE B2G,



- 1,786 g de dispersion BLACK T.

On agite l'ensemble sur une plaque magnétique pendant 2h.

On obtient un latex de polyuréthane coloré gris selon l'invention, de coloration de classe 3 pour une épaisseur de latex 6  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire capable d'engendrer une coloration de classe 3 (facteur relatif de transmission dans le visible  $T_v$  inférieur à 20%) pour des verres revêtus d'un tel latex à l'épaisseur indiquée.

### **Exemple 2 : Formulation d'un latex acrylique coloré gris**

On prépare un latex coloré selon l'invention par mélange d'un latex initial et de trois dispersions aqueuses initiales de pigments.

Le latex initial est le latex NEOCRYL XK 98 commercialisé par la société NEORESINS. Il s'agit d'un latex à base de copolymère acrylique, dont l'extrait sec est égal à 44% en poids.

Les dispersions aqueuses initiales de pigments utilisées sont les mêmes que celles décrites dans l'exemple 1.

Le latex initial et les dispersions aqueuses initiales de pigments sont mélangés dans les mêmes proportions et selon le même mode opératoire que dans l'exemple 1.

On obtient un latex acrylique coloré gris selon l'invention, de coloration de classe 3.

### **Exemple 3 : réalisation d'un verre coloré à partir d'un verre nu**

L'objet du présent exemple est de déposer une couche d'un latex coloré selon l'invention sur un substrat.

Le latex coloré utilisé est celui décrit dans l'exemple 1.

Deux types de substrats sont utilisés, d'une part un substrat à base de CR39<sup>®</sup>, d'autre part un substrat à base de PC.

Le substrat est un verre surfacé semi-fini ou fini.

Le substrat est soumis à une préparation de surface qui consiste en un nettoyage par une solution aqueuse de soude à 5%.

Le latex coloré est déposé sur le substrat par revêtement centrifuge, à une vitesse de 700 tours/min pendant 40 secondes, sur la face concave.

La couche de latex est alors séchée par un traitement thermique infra-rouge et/ou à l'étuve à 90°C pendant 1 heure maximum (généralement de l'ordre de 15 minutes).

5 L'épaisseur après séchage de la couche déposée est de 6 µm+/- 0,5 µm.

On obtient un verre coloré de coloration de classe 3, c'est-à-dire présentant un facteur relatif de transmission dans le visible (Tv) inférieur à 20%.

10 Le verre coloré peut ensuite être revêtu d'une couche d'un latex non coloré et d'une couche d'un revêtement anti-abrasion.

Pour cela, la surface du verre coloré subit une préparation de surface qui consiste, de même que précédemment, en un nettoyage par une solution aqueuse de soude.

15 Une couche de latex non coloré de 1 µm d'épaisseur est ensuite déposée sur chaque face par dépôt au trempé. Le latex non coloré utilisé est le latex polyuréthane W234 commercialisé par la société BAXENDEN.

Le latex non coloré est alors séché.

20 On dépose ensuite la couche de revêtement anti-abrasion (verniss).

Le revêtement anti-abrasion est préparé selon le procédé suivant.

On fait tomber goutte à goutte 80,5 parties en poids d'acide chlorhydrique 0,1N dans une solution contenant 224 parties en poids de GLYMO et 120 parties en poids de DMDES.

25 La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 718 parties de silice colloïdale à 30% dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétonate d'aluminium et 44 parties en poids d'éthylcellosolve.

On ajoute une petite quantité d'agent tensioactif.

30 L'extrait sec théorique de la composition renferme de l'ordre de 13% en matière solide provenant du DMDES hydrolysé.

La composition de revêtement anti-abrasion ainsi préparée est déposée sur chaque face au trempé.

35 On fait ensuite polymériser la composition de revêtement anti-abrasion à 100°C pendant 3 heures.

On peut en outre effectuer un dépôt d'un revêtement anti-reflet sous vide, par exemple un empilement 4 couches  $\text{ZrO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  /  $\text{ZrO}_2$  /  $\text{SiO}_2$  sur l'une et/ou l'autre des faces du substrat.

On constate que la coloration n'est pas affectée par le dépôt sous vide de l'anti-reflets.

#### **Exemple 4 : réalisation d'un verre coloré à partir d'un verre vernis**

L'objet du présent exemple est de déposer une couche d'un latex coloré selon l'invention sur un substrat vernis.

Le latex coloré utilisé est celui décrit dans l'exemple 1.

Le substrat utilisé est un substrat thermoplastique PC (polycarbonate de bisphénol A).

Le substrat est un verre fini de stock.

Le substrat est alors revêtu sur ces deux faces par une couche d'un revêtement anti-abrasion comprenant un hydrolysate de  $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane, de tétraéthoxysilane et de silice colloïdale dans du méthanol ainsi qu'un catalyseur adapté.

Puis on fait polymériser la composition de revêtement anti-abrasion à 100°C pendant 3 heures.

Le substrat ainsi revêtu est soumis à une préparation de surface par activation chimique CORONA (décharge par effet couronne).

On dépose ensuite une couche d'un latex coloré selon l'invention. Le latex coloré est celui de l'exemple 1.

Le dépôt se fait par centrifugation, à une vitesse de 700 tours/min pendant 40 secondes, sur la face concave du substrat.

La couche de latex est alors séchée par un traitement thermique infra-rouge.

L'épaisseur après séchage de la couche déposée est de 6  $\mu\text{m}$  +/- 0,5  $\mu\text{m}$ .

On dépose ensuite de nouveau une couche d'un revêtement anti-abrasion (préparé comme indiqué dans l'exemple 3) sur la couche de latex coloré, le dépôt se faisant par centrifugation.

La nouvelle couche anti-abrasion est pré-séchée par traitement thermique infra-rouge. Puis on fait polymériser la composition de revêtement anti-abrasion à 100°C pendant 3 heures.

5 Le substrat peut ensuite être recouvert sur ses deux faces d'un revêtement anti-reflet, par exemple un empilement 4 couches  $\text{ZrO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2 / \text{SiO}_2$ .

On obtient un verre coloré de coloration de classe 3, c'est-à-dire présentant un facteur relatif de transmission dans le visible ( $T_v$ ) inférieur à 20%.

10

**Exemple 5 : Mesure de la coloration de différents latex colorés selon l'invention**

On mesure le facteur relatif de transmission dans le visible ( $T_v$ ) ainsi que la coloration de certains empilements dans le système colorimétrique CIE  $L^*a^*b^*$ .

15

Les latex colorés sont obtenus par ajout des dispersions aqueuses suivantes (voir tableau 1) dans le latex W234, en commençant par ajouter la dispersion utilisée en plus grande quantité.

20 Quatre latex colorés sont préparés (gris classe 3 (C3), marron classe 3 (C3), gris classe 0 (C0), marron classe 0 (C0)).

25

30

35

Tableau 1

Couleur	Dispersion CLARIANT	LATEX COLORE			
		Gris C3	Marron C3	Gris C0	Marron C0
Magenta	% Dispersion	2.015	0.269	0.138	0.063
	% Matière sèche	0.887	0.118	0.061	0.028
	% Pigments	0.403	0.054	0.028	0.013
Bleu (1)	% Dispersion	1.157		0.047	
	% Matière sèche	0.555		0.023	
	% Pigments	0.463		0.019	
Noir (2)	% Dispersion	1.786	2.515	0.091	0.103
	% Matière sèche	0.750	1.056	0.038	0.043
	% Pigments	0.536	0.755	0.027	0.031
Jaune	% Dispersion		0.013		0.010
	% Matière sèche		0.006		0.005
	% Pigments		0.005		0.004
Somme dispersion %		4.958	2.797	0.276	0.176
Somme MS %		2.192	1.181	0.122	0.076
Somme Pigments %		1.402	0.813	0.074	0.047

C3 : classe 3 ; C0 : classe 0 ; (1) : blue B2G ; (2) : black T

5 % dispersion : pourcentage massique de dispersion aqueuse du pigment correspondant dans le latex final W234 coloré liquide.

% matière sèche : pourcentage massique de matière sèche provenant de la dispersion aqueuse du pigment correspondant dans le latex final W234 coloré liquide

10 % pigments : pourcentage massique de pigment solide provenant de la dispersion aqueuse du pigment correspondant dans le latex final W234 coloré liquide.

A titre d'exemple, le latex coloré gris C3 est obtenu en additionnant au latex W234 :

- la dispersion de Magenta, puis
- 15 - la dispersion de Noir, et enfin
- la dispersion de Bleu, dans les proportions indiquées au tableau 1.



Les résultats sont présentés dans le tableau 2 suivant.

Tableau 2

LATEX	Epaisseur	Tv %	L	a*	b*
Marron classe 3	6,5µm	12	41,2	5,2	19,4
Marron classe 0	6µm	81,6	92,4	1	2,1
Gris classe 3	6µm	13,4	43,3	-10,4	-14,1
Gris classe 0	6µm	78,4	91	0,4	-0,7

5

**Exemple 6 : Mesure de la tenue à la lumière de différents latex colorés selon l'invention**

On mesure la tenue à la lumière de différentes couches de latex colorés déposées sur un substrat selon l'invention.

10

Les mesures sont réalisées selon le test XBO.

Ce test consiste à exposer le substrat à une lampe au Xénon haute pression pour vérifier que la variation de la transmission ne dépasse pas certaines limites définies par la norme ISO 8089-3.

15

Le substrat est exposé à une lampe au Xénon haute pression (450W, avec un courant stabilisé de 25A +/- 0,2A) à une distance de 300 mm +/- 10 mm de la lampe et pendant 25h +/- 0,1h. La température est de 23°C +/- 5°C.

A la fin de l'illumination, la variation du facteur relatif de transmission dans le visible Tv doit être inférieur à :

20

- 10% dans le cas d'un substrat de classe 0 et 1 ;
- 20% dans le cas d'un substrat de classe 2, 3 et 4.

Dans cet exemple, le substrat utilisé est un substrat PC.

Il est recouvert d'une couche de latex coloré obtenue par mélange du latex initial W234 avec l'une des dispersions aqueuses initiales de pigment :

25

- BLACK T, commercialisée par la société CLARIANT (définie dans l'exemple 1),
- le mélange de dispersions utilisé dans l'exemple 1, donnant une couleur grise,

- Marron, commercialisé par la société TOYO, correspondant à un mélange de colorants sous forme de dispersion aqueuse, à des concentrations respectives dans le latex :

5      \* colorant Black (noir) :            5,425 %  
      \* colorant Yellow (jaune) :        0,185 %  
      \* colorant Magenta :              0,449 %

(les pourcentages indiqués sont les % en dispersion aqueuse dans le latex).

10      Le latex coloré par la dispersion BLACK T présente une épaisseur de 6 µm.

Le latex coloré par le mélange de dispersion donnant une couleur grise présente une épaisseur de 6,4 µm.

15      Le latex coloré par la dispersion Marron présente une épaisseur de 6 µm. De plus, dans ce cas, la couche de latex coloré est recouverte d'une couche d'un vernis anti-abrasion (identique à celui utilisé dans l'exemple 3) et d'un empilement anti-reflet  $ZrO_2$  /  $SiO_2$  /  $ZrO_2$  /  $SiO_2$  déposé par traitement sous vide.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

20

Tableau 3

Echantillons	Tv avant vieillissement	Tv après vieillissement
BLACK T	42,8%	44,1%
Gris	8,4%	8,3%
Marron	13,2%	13,3%

On constate que la variation du facteur relatif de transmission Tv est très faible.

25

#### **Exemple 7 : Mesure de l'adhésion de différents empilements selon l'invention**

30      On mesure l'adhésion des empilements latex coloré – revêtement anti-abrasion obtenus dans les exemples 3 et 4, dans le cas où les empilements ne comprennent pas de revêtement anti-reflet.

Le test d'adhérence est effectué suivant la norme NF T 30-038, qui conduit à un classement de 0 à 5 degrés.

5 Ce test consiste à entailler le revêtement à l'aide d'un cutter, suivant un réseau quadrillé de lignes d'incision, à appliquer un ruban adhésif au revêtement ainsi quadrillé et à essayer de l'arracher à l'aide de celui-ci.

10 Les résultats sont considérés comme bons au degré 0, c'est-à-dire que les bords des incisions pratiquées demeurent parfaitement lisses, et aucun des carrés qu'elles délimitent ne se détache, et ceci même après que la lentille revêtue ait été plongée dans un bain d'eau bouillante pendant 30 minutes.

Les notes d'adhésion obtenues sont de 0 après 30 minutes à l'eau bouillante pour les exemples 3 ou 4 décrits ci-dessus.

15 **Exemple 8 : Mesure de la résistance à l'abrasion**

On mesure la résistance à l'abrasion de l'empilement obtenu dans l'exemple 3, dans le cas où il n'y a pas de revêtement anti-reflet, pour un verre en polycarbonate.

20 La résistance à l'abrasion est mesurée par le test à la paille de fer, qui consiste à abraser la face convexe traitée du verre avec une paille de fer dans le sens des fibres en effectuant 5 aller-retour, sur une amplitude de 4 à 5 cm tout en appliquant une force constante sur la paille de fer (5kg durant l'aller, 2,5 kg durant le retour). Les verres sont ensuite inspectés visuellement. On attribue une notation en fonction de la  
25 graduation suivante :

0 : aucune rayure observée

1 : verre très peu rayé (1 à 5 rayures)

2 : verre peu rayé (6 à 20 rayures)

3 : verre assez rayé (21 à 50 rayures)

30 4 : verre très rayé (nombre de rayures supérieur à 50)

5 : substrat nu.

L'empilement décrit dans l'exemple 3 obtient la note 3.

**Exemple comparatif 1 : Réalisation d'un latex coloré à partir d'un colorant soluble dans l'eau**

Préparation

5 On réalise un latex coloré en mélangeant dans le latex initial W234 (latex polyuréthane commercialisé par la société BAXENDEN) 1% en poids du colorant bleu TECTILON 4R01 200% commercialisé par la société CIBA.

10 On dépose par centrifugation le latex coloré ainsi obtenu sur la face concave d'une lentille ORMA®, puis on laisse sécher pendant une heure dans une étuve à 90°C. On obtient une couche de latex coloré de 6 µm d'épaisseur.

Coloration

15 On mesure le facteur relatif de transmission dans le visible ( $T_v$ ) ainsi que la coloration de l'empilement dans le système colorimétrique CIE  $L^*a^*b^*$ . On obtient les résultats suivants :

$$T_v = 56,4$$

$$L = 79,8$$

20  $a^* = -10,9$

$$b^* = -25$$

Diffusion

On mesure également la diffusion de la lentille.

25

Trempe dans l'alcool

Pour simuler l'étape de vernissage sol gel (base alcoolique), la lentille est immergée dans de l'alcool isopropylique pendant 3 mn.

30 On mesure ensuite la coloration. On voit que la lentille a perdu toute coloration. Le colorant est extrait entièrement par l'alcool.

**Exemples 9 à 15 et exemples comparatifs 2 et 3 :**

On prépare des latex colorés en incorporant différentes émulsions aqueuses de pigments dans un latex W234 de Baxenden.

Les caractéristiques des pigments incorporés (en particulier taille moyenne des particules de pigment, tailles maximales des particules de pigments) figurent dans le tableau 4.

Les tailles sont mesurées au moyen d'un Zetasizer Malvern.

5 La mesure de Malvern : il s'agit d'une mesure de taille de particules par diffusion quasi élastique de la lumière ou par corrélation de photons. Cette mesure concerne des particules en suspension dans un liquide. Elle repose sur l'observation du mouvement brownien des particules et de la lumière diffusée dans un certain angle.

10 Il est ainsi possible de connaître la taille moyenne : c'est un diamètre moyen pondéré par l'intensité diffusée (il s'agit d'une solution de particules monodisperse ayant une taille de particules qui donnerait une intensité de lumière égale à l'ensemble des particules présentes). Cette méthode de mesure permet également d'accéder à la distribution  
15 des particules en fonction de la taille des particules.

On dépose sur des verres ophtalmiques Orma<sup>®</sup>, obtenus par polymérisation de diéthylène glycol bis(allyl carbonate), un revêtement de 6 microns d'épaisseur de latex coloré.

20 Les lentilles ophtalmiques sont ensuite examinées comme indiqué dans le test de contrôle d'aspect mentionné ci-dessous.

Les résultats du test sont reportés dans le tableau 4.

#### Observation de l'opalescence – contrôle d'aspect :

25 L'observation se fait dans une cabine de contrôle visuel des couleurs M6584 HF (dimension 75\*50\*98) de marque GAMAIN.

Dans la cabine l'illuminant est le d65 et l'éclairement de 1400 Lux.

A l'extérieur de la cabine l'éclairement est entre 600 et 1200 Lux.

30 L'observation se fait sur un fond blanc, l'échantillon est considéré comme acceptable si il apparaît transparent sans voile blanchâtre ; il est considéré comme opalescent si un voile gêne la transmission.



Tableau 4

5

Exemple	Dispersion aqueuse de pigment			Mesure Malverne Taille moyenne	Taille maxi pour 100%	Dépôt	
	Dénomination commerciale	Nature	% Pigment (3)			Concen- tration dans le latex (4)	Observa- tion film boîte à lumière
9	Hostafine Magenta EVP2609 (Clariant)	quina- cridone	20%	125 nm	262 nm	0.3%	Accepta- ble
10	Hostafine bleu B2G (Clariant)	phtalo- cyanine	40%	111 nm	275 nm	0.3%	Accepta- ble
11	Hostafine black T (Clariant)	carbo- ne	30%	83 nm	242 nm	0.3%	Accepta- ble
12	Hostafine yellow HR (Clariant)	diaryli- de	35%	115 nm	343 nm	0.3%	Accepta- ble
Compa- ratif 2	Hostafine Red HF3S (Clariant)	Naphtol AS	40%	156 nm	377 nm	0.3%	Opales- cent
Compa- ratif 3	Hostafine Rubine F6B (Clariant)	Naphtol AS	40%	177 nm	394 nm	0.3%	Opales- cent
13	Liojet yellow (Toyo)	isoindo- linone	10-20%	70.6 nm	157 nm	0.3%	Accepta- ble
14	Liojet Cyan (Toyo)	phtalo- cyanine	10-20%	101,7nm	313 nm	0.3%	Accepta- ble
15	Liojet Magenta (Toyo)	quina- cridone	10-20%	79 nm	217 nm	0.3%	Accepta- ble

(3) : teneur en pigment solide dans la dispersion aqueuse initiale de pigment

(4) : pourcentage de dispersion aqueuse initiale de pigment dans le latex W234 coloré.

5 On voit que les dispersions aqueuses de pigment Hostafine HF3S et Hosfatine Rubine F6B ne conviennent pas dans le cadre de l'invention.

Un exemple de distribution de tailles, mesuré par l'appareil Malverne est donné pour le pigment Bleu B2G Clariant :

10

Taille nm	Population %
67.8	1.7
82.8	5.7
101.2	14.3
123.6	23.7
151	33.1
184.5	16.4
225.4	4.9
275.3	0.3

## REVENDICATIONS

1. Latex coloré comprenant un mélange d'un latex initial non coloré et d'au moins une dispersion aqueuse initiale d'au moins un pigment sous forme de particules, caractérisé en ce que :
  - les particules du ou des pigments sont insolubles dans l'eau,
  - une proportion X d'au moins 90% des particules du ou des pigments présentent, dans la dispersion aqueuse initiale, une taille L inférieure ou égale à 370 nm.
2. Latex coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce que X=95%
3. Latex coloré selon la revendication 2, caractérisé en ce que X=97%
4. Latex coloré selon la revendication 3, caractérisé en ce que X=99%
5. Latex coloré selon la revendication 4, caractérisé en ce que X=100%
6. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que  $L \leq 350$  nm.
7. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $L \leq 320$  nm.
8. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que  $L \leq 280$  nm.
9. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la taille moyenne des particules de pigment dans la dispersion aqueuse initiale est inférieure à 200 nm.
10. Latex coloré selon la revendication 9, caractérisé en ce que la taille moyenne des particules de pigment dans la dispersion aqueuse initiale est inférieure à 150 nm, de préférence inférieure à 100 nm.
11. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la ou les dispersion(s) aqueuse(s) initiale(s) comprend (comprennent) 10 à 50% du (ou des) pigment (s) par rapport au poids total de la dispersion aqueuse initiale (ou de chacune des dispersions aqueuses initiales).

12. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la ou les dispersion (s) aqueuse (s) initiale (s) de pigment représentent au plus 10%, de préférence au plus 5%, en poids du poids du latex coloré.

5 13. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le latex initial est un latex à base de polymères (méth)acryliques, de polyuréthanes, de polyesters, de copolymères styrène/(méth)acrylate, ou de copolymères butadiène/(méth)acrylate.

10 14. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le latex initial est un latex à base de polymères (méth)acryliques ou de polyuréthanes.

15 15. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'extrait sec du latex initial est compris entre 20 et 50% en poids.

16. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que les particules du latex initial sont constituées de particules de taille inférieure à 100 nm.

20 17. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le latex initial est un latex de polyuréthane dont 95% en poids des particules ont une taille inférieure à 15 nm, de préférence inférieure à 10 nm.

25 18. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le latex initial est un latex acrylique dont plus de 70% en poids, de préférence plus de 80% en poids, des particules ont une taille comprise entre 20 et 40 nm.

19. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le latex initial comprend au moins un tensioactif anionique.

30 20. Latex coloré selon la revendication 19 caractérisé en ce que le ou les tensioactifs anioniques sont choisis parmi le dodécylsulfate de sodium, le dodécylbenzène sulfonate de sodium, et le dodécylnaphtalène sulfate de sodium.

35 21. Latex coloré selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le latex initial a une température de

transition vitreuse  $T_g$  inférieure à 20°C, de préférence inférieure à -20°C, mieux inférieure à -30°C, et mieux encore inférieure à -40°C.

22. Procédé de préparation d'un latex coloré tel que défini à l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange du latex initial avec la ou les dispersions aqueuses initiales de pigment.

23. Procédé de traitement d'un substrat transparent ayant une face principale avant et une face principale arrière, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de dépôt sur au moins une face principale d'une couche d'un latex coloré tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 22, suivie d'une étape de séchage au moins partiel de ladite couche.

24. Procédé selon la revendication 23 caractérisé en ce que le substrat est un verre minéral ou organique, de préférence organique.

25. Procédé selon la revendication 24 caractérisé en ce que le substrat est obtenu par polymérisation de (méth)acrylates d'alkyle, de préférence de (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mieux de méthyl(méth)acrylate ou d'éthyl(méth)acrylate, de dérivés allyliques, de préférence d'allyl carbonates de polyols aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, de thio(méth)acrylates, d'uréthanes, de thiouréthanes, de (méth)acrylates aromatiques polyéthoxylés, de préférence les bisphénolates diméthacrylates polyéthoxylés, d'époxydes, d'épisulfures ou de carbonates.

26. Procédé selon la revendication 25 caractérisé en ce que les allyl carbonates de polyols sont choisis parmi l'éthylèneglycol bis (allyl carbonate), le diéthylèneglycol bis (2-méthyl carbonate), le diéthylèneglycol bis (allyl carbonate), l'éthylèneglycol bis (2-chloro allyl carbonate), le triéthylèneglycol bis (allyl carbonate), le 1,3-propanediol bis (allyl carbonate), le propylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le 1,3-butadiènediol bis (allyl carbonate), le 1,4-butènediol bis (2-bromo allyl carbonate), le dipropylèneglycol bis (allyl carbonate), le triméthylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le pentaméthylèneglycol bis (allyl carbonate), et l'isopropylène bis phénol-A bis (allyl carbonate).

27. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 26 caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de latex coloré, après



séchage, est comprise entre 0,5 et 20  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 1 à 10  $\mu\text{m}$ , mieux de 5 à 7  $\mu\text{m}$ .

28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 27 caractérisé en ce que une couche de latex non coloré est déposée sur la  
5 couche de latex coloré avant le dépôt de la couche de revêtement.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 28 caractérisé en ce qu'il comprend une étape de dépôt sur la couche de latex coloré d'une couche d'une composition de revêtement comprenant de préférence un agent de gonflement du latex coloré.

10 30. Procédé selon la revendication 29 caractérisé en ce que l'agent de gonflement est un solvant organique choisi parmi les alcools en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , les cétones en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  et leurs mélanges.

31. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 30 caractérisé en ce que la couche de revêtement est une couche d'un  
15 revêtement anti-abrasion.

32. Procédé selon la revendication 31 caractérisé en ce que une couche d'un revêtement anti-reflet est déposée sur la couche de revêtement anti-abrasion.

20 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 30 caractérisé en ce que la couche de revêtement est une couche d'un revêtement anti-reflet.

34. Procédé selon la revendication 33 caractérisé en ce que une couche d'un revêtement anti-abrasion est déposée sur le substrat avant dépôt de la couche de latex coloré.

25 35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 34 caractérisé en ce que une couche de latex coloré est déposée sur la seule face principale arrière du substrat.

36. Procédé selon la revendication 35 caractérisé en ce qu'une couche anti-abrasion est déposée sur la face principale avant du  
30 substrat.

37. Procédé selon la revendication 36 caractérisé en ce qu'une couche d'un revêtement anti-reflet est déposée sur la couche d'un revêtement anti-abrasion.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 23 à 34 caractérisé en ce que une couche de latex coloré est déposée sur la face principale avant et sur la face principale arrière du substrat.

5 39. Lentille ophtalmique comprenant un substrat transparent ayant une face principale avant et une face principale arrière, caractérisé en ce que une couche d'un latex coloré tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 21 est déposée sur la face principale avant et/ou arrière du substrat.

10 40. Lentille ophtalmique selon la revendication 39 caractérisé en ce que le substrat est un verre minéral ou organique, de préférence organique.

15 41. Lentille ophtalmique selon la revendication 40 caractérisé en ce que le substrat est obtenu par polymérisation de (méth)acrylates d'alkyle, de préférence de (méth)acrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mieux de méthyl(méth)acrylate ou d'éthyl(méth)acrylate, de dérivés allyliques, de préférence d'allyl carbonates de polyols aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, de thio(méth)acrylates, d'uréthanes, de thiouréthanes, de (méth)acrylates aromatiques polyéthoxylés, de préférence les bisphénolates diméthacrylates polyéthoxylés, d'époxydes, 20 d'épisulfures ou de carbonates.

25 42. Lentille ophtalmique selon la revendication 41 caractérisé en ce que les allyl carbonates de polyols sont choisis parmi l'éthylèneglycol bis (allyl carbonate), le diéthylèneglycol bis (2-méthyl carbonate), le diéthylèneglycol bis (allyl carbonate), l'éthylèneglycol bis (2-chloro allyl carbonate), le triéthylèneglycol bis (allyl carbonate), le 1,3-propanediol bis (allyl carbonate), le propylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le 1,3-butadiènediol bis (allyl carbonate), le 1,4-butènediol bis (2-bromo allyl carbonate), le dipropylèneglycol bis (allyl carbonate), le triméthylèneglycol bis (2-éthyl allyl carbonate), le pentaméthylèneglycol bis (allyl carbonate), l'isopropylène bis phénol-A bis (allyl carbonate). 30

43. Lentille ophtalmique selon l'une quelconque des revendications 39 à 42 caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche de latex coloré est comprise entre 0,5 et 20 µm, de préférence entre 1 à 10 µm, mieux de 5 à 7 µm.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050247

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08J3/215 C09D5/02 G02B1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J C09D G02B G02C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 576 088 A (OGAWA ET AL) 19 November 1996 (1996-11-19) claims 1-5 column 3, line 35 - line 67 column 8, line 56 - line 60 column 11, line 8 - line 60 examples 24-26,30-32	1-16,18, 21,22
X	DE 37 31 733 A1 (TRANSFER-ELECTRIC GESELLSCHAFT FUER ELEKTROLEITSYSTEME MBH & CO KG; TR) 6 April 1989 (1989-04-06) claims 1,4,7,10 column 3, line 14 - line 31 column 5, line 52 - line 56 ----- -/--	1-10,13, 23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

\* Special categories of cited documents

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2005

Date of mailing of the international search report

20/10/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hallemeesch, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050247

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/215733 A1 (CHENG CHIEH-MIN 'US! ET AL) 20 November 2003 (2003-11-20) claim 1 paragraphs '0040!, '0043!, '0046! examples 1-4 -----	1-8,13, 19,20,22
A	FR 2 795 082 A (ESSILOR INTERNATIONAL - COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) 22 December 2000 (2000-12-22) claims 15-21 -----	1,23,24, 39,40

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050247

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5576088	A	19-11-1996	DE 69510502 D1	05-08-1999
			DE 69510502 T2	27-01-2000
			EP 0685344 A2	06-12-1995
DE 3731733	A1	06-04-1989	NONE	
US 2003215733	A1	20-11-2003	NONE	
FR 2795082	A	22-12-2000	NONE	



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050247

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08J3/215 C09D5/02 G02B1/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J C09D G02B G02C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
-------------	--	------------------------------

X	US 5 576 088 A (OGAWA ET AL) 19 novembre 1996 (1996-11-19) revendications 1-5 colonne 3, ligne 35 - ligne 67 colonne 8, ligne 56 - ligne 60 colonne 11, ligne 8 - ligne 60 exemples 24-26,30-32	1-16,18, 21,22
---	---	-------------------

X	DE 37 31 733 A1 (TRANSFER-ELECTRIC GESELLSCHAFT FUER ELEKTROLEITSYSTEME MBH & CO KG; TR) 6 avril 1989 (1989-04-06) revendications 1,4,7,10 colonne 3, ligne 14 - ligne 31 colonne 5, ligne 52 - ligne 56	1-10,13, 23
---	---	----------------

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 octobre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/10/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax. (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hallemesch, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050247

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	US 2003/215733 A1 (CHENG CHIEH-MIN 'US! ET AL) 20 novembre 2003 (2003-11-20) revendication 1 alinéas '0040!, '0043!, '0046! exemples 1-4	1-8,13, 19,20,22
A	----- FR 2 795 082 A (ESSILOR INTERNATIONAL - COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) 22 décembre 2000 (2000-12-22) revendications 15-21 -----	1,23,24, 39,40

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050247

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5576088	A	19-11-1996	DE 69510502 D1	05-08-1999
			DE 69510502 T2	27-01-2000
			EP 0685344 A2	06-12-1995
DE 3731733	A1	06-04-1989	AUCUN	
US 2003215733	A1	20-11-2003	AUCUN	
FR 2795082	A	22-12-2000	AUCUN	